



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationale Klassifikation:

C 08 g 31/32

C 08 g 23/00

C 09 k 3/10

Gesuchsnummer:

8538/64

Anmeldungsdatum:

30. Juni 1964, 17^{1/2} Uhr

Priorität:

USA, 20. September 1963
(310 497)

Patent erteilt:

15. Juli 1970

Patentschrift veröffentlicht:

31. August 1970

N

HAUPTPATENT

Dow Corning Corporation, Midland (Mich., USA)

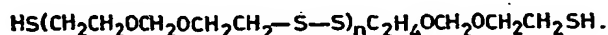
Verfahren zur Herstellung einer Polysulfid enthaltenden härtbaren Zusammensetzung und deren Verwendung

Edwin Paul Plueddemann, Midland (Mich., USA), ist als Erfinder genannt worden

1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren, zur Herstellung einer Polysulfid enthaltenden härtbaren Zusammensetzung, die bei der Einwirkung von Feuchtigkeit härtet und insbesondere zur Herstellung einer Abdichtung, beispielsweise als Isoliergrund, verwendet werden kann.

Polysulfid-Kautschuk und Isoliergrund sind seit der Zeit vor 1940 Handelsprodukte. Eine typische Formel einer solchen Verbindung ist



Handelsübliche Polysulfide werden verkauft, in denen n ungefähr 6 oder auch grösser als 50 sein kann.

Diese Verbindungen werden als Lochdichtungsmittel in Flugzeuggastanks, als Bauisoliergrund, als Kautschuk und sogar als Binder für Treibstoffe von Feststoffraketen verwendet. Die Materialien haben den Vorteil, dass sie relativ wohlfeil sind. Sie gelangen zur Anwendung, indem sie an die Stelle gebracht werden, wo sie ihre Funktion ausüben sollen, und dann zu einem Harz oder einem Elastomer vernetzt werden.

Ein Nachteil dieser Materialien ist ihr unangenehmer Geruch. Noch Wochen, nachdem sie gehärtet und in Gebrauch genommen worden sind, haben sie einen

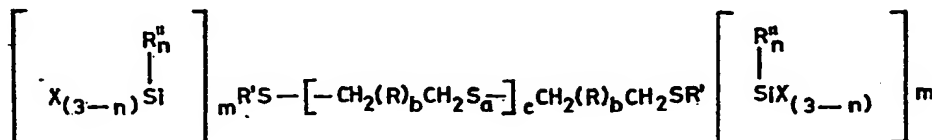
2

unangenehmen Geruch. Ein anderer Nachteil ist derjenige, dass den Polysulfiden unmittelbar vor der Verwendung zum Zweck der Vernetzung eine zweite Komponente zugesetzt werden muss. Somit steht nur eine begrenzte Zeit nach der Herstellung des Materials zur Verfügung, um es seiner Verwendung zuzuführen, und der Herstellungsschritt bildet natürlich eine weitere Gefahrenquelle dafür, dass ein Fehler begangen wird und die ganze Operation verdorben wird.

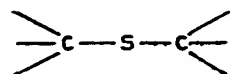
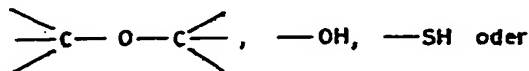
Ein Ziel dieser Erfindung war die Herstellung einer Polysulfid enthaltenden Zusammensetzung, beispielsweise eines Harzes oder Elastomers, das zum Zweck der Vernetzung nicht mit einem Härtungsmittel vermischt zu werden braucht, das jedoch während einer beträchtlichen Zeit lagerfähig bleibt; das heisst eines Polysulfids, das unmittelbar aus dem Behälter heraus, in dem es angeliefert wird, verwendet werden kann, ohne dass ein Termin wegen der Härtung des Materials beachtet zu werden braucht.

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung war ein Verfahren zur Herstellung einer Polysulfid-Zusammensetzung beispielsweise eines Polysulfid-Dichtungsmaterials oder Polysulfid-Kautschuks, der keinen offensiven Geruch hat.

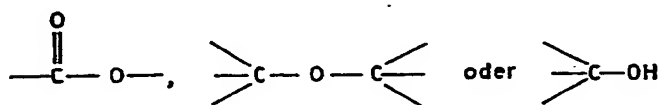
Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Polysulfid enthaltenden Zusammensetzung, die bei Einwirkung von Feuchtigkeit härtet und die ein Polymer der Formel I



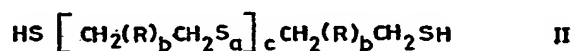
enthält, worin a, 2, 3 oder 4 bedeutet, b 0 oder 1 ist und R ein zweiwertiger, von aliphatisch ungesättigten Gruppen freier Rest ist, der entweder ein Kohlenwasserstoffrest oder ein Rest ist, in dem Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff und/oder Schwefel in Form von Gruppen der Formel



vorliegt, c mindestens 1 ist, R' einen mehrwertigen Kohlenwasserstoffrest oder einen mehrwertigen Rest, der Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in Form von Gruppen der Formel



enthält, wobei im Rest R' keine acetylenisch ungesättigte Bindung vorliegt, R'' ein einwertiger Kohlenwasserstoff- oder Halogenkohlenwasserstoffrest ist, n 0, 1 oder 2 bedeutet, X eine hydrolysierbare Gruppe ist und m eine ganze Zahl bedeutet, die um 1 kleiner ist, als die Wertigkeit von R', wobei in jedem Molekül ein Durchschnittswert von mindestens 2 Silicium-Atomen und 3X-Gruppen vorliegt, das sich dadurch auszeichnet, dass ein Polysulfidpolymer, das die Formel II



aufweist, in der a, b, c und R die oben angegebene Bedeutung besitzt, unter wasserfreien Bedingungen in Anwesenheit eines Peroxyds oder eines alkalischen Katalysators mit einem Silan der Formel III



umsetzt, wobei r''' ein Substituent ist, der mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung aufweist, an die sich das Wasserstoffatom, das an das Schwefelatom des Polysulfidpolymeren gebunden ist anlagern kann, wobei sich dabei aus dem Rest R''' der oben angegebene Rest R' bildet, und X, R'' und n die oben angegebene Bedeutung aufweisen.

Ferner betrifft die Erfindung die Verwendung den nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten härtbaren Zusammensetzung zur Herstellung einer Abdichtung.

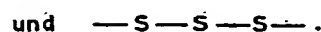
Bei dem erfindungsgemässen Verfahren eingesetzten Polysulfidpolymeren kann der Rest R beispielsweise einen zweiwertigen Rest der Formel



bedeuten. Wie bereits erwähnt ist c mindestens 1, beträgt jedoch vorzugsweise 5–100.

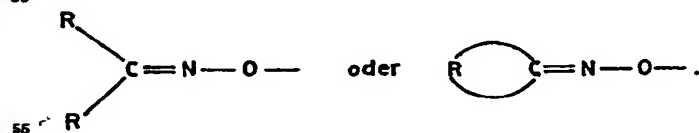
Bei der Umsetzung des Polysulfides der Formel II mit dem Silan der Formel III bildet sich aus dem ungesättigten Rest R''' des Silans durch die Anlagerung des Wasserstoffs einer -SH-Gruppe der gesättigte Rest R' des Materials der Formel I.

Die genaue Struktur der durch das Symbol S_x-wiedergegebenen Polysulfidgruppe kann sich ändern. Typische Strukturen sind



R' ist ein Kohlenwasserstoffester-, Äther oder Alkoholrest, wobei die Anzahl der an R' gebundenen Silylgruppen mit der Wertigkeit von R' variiert.

X ist bevorzugt Acyloxy, Alkoxy und Kohlenwasserstoffsubstituiertes Isocyanoxy, beispielsweise

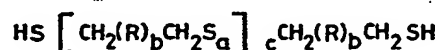


Der Wert von c ist nicht kritisch, sollte jedoch vorzugsweise mindestens 5 und ganz bevorzugt 5 bis 100 betragen.

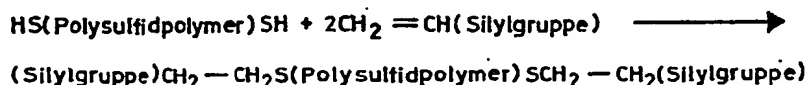
Der in der vorliegenden Beschreibung benutzte Ausdruck «im wesentlichen bestehend aus» bedeutet, dass die Polymere zwar im wesentlichen die angegebene Zusammensetzung besitzen, dass sie aber auch andere Gruppen in untergeordneter Menge, die den Grundcharakter des Polymers nicht ändern, enthalten können. Eine solche Gruppe ist eine Verzweigungsgruppe, die

von einem trifunktionellen Halogenid, wie unten beschrieben, abgeleitet ist. Diese Gruppen können den Polymeren einverleibt werden, um ihnen eine verzweigte Struktur zu geben, welche die Härtung der Polymere verbessert.

Bei dem erfindungsgemässen Verfahren werden Polysulfid-Polymere der Formel



mit einem Silan, das einen Substituenten mit der C=C-Gruppe enthält, in Gegenwart von Peroxyden oder einem Alkali-Katalysator, wie Alkalimetallalkoxyden umgesetzt. Peroxyd-Katalysatoren sind für die Zugabe von SH zu nicht-konjugierten Olefinen bevorzugt,



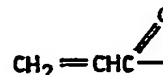
Eine allgemeine Beschreibung der Herstellung solcher Polymere finden sich in High Polymer Serie, Vol. X, herausgegeben von Calvin E. Schildknecht; Titel «Polymer Processes». Zusätzlich zu den oben erwähnten primären Endgruppen enthalten die polysulfide bisweilen einige endständige OH-Gruppen, die nebenbei bei der Herstellung der Polysulfide sich bilden. Diese OH-Gruppen greifen in die erfindungsgemässe Operation nicht ein und können zum Festknüpfen zusätzlicher Silylgruppen an das Polysulfid, wie im Beispiel 5 unten gezeigt, verwendet werden.

Die erfindungsgemäss hergestellten Stoffe besitzen nicht den unangenehmen Geruch, der für Polysulfid-Kautschuk charakteristisch ist. Statt dessen besitzen sie einen obstartigen esterähnlichen Geruch.

Sie können ohne zu erhärten eine beträchtliche Zeitlang gelagert werden, auch dann, wenn sie mit Siloxanhärtungskatalysatoren, wie Isopropyltitanat oder Zinn-Octoat vermischt sind, so lange sie nur wasserfrei gehalten werden. In Berührung mit Wasser (einige Sorten erfordern keinen Katalysator) erhärtet das Material jedoch im Verlauf von Stunden zu einem Harz oder Elastomer. Bei einigen erfindungsgemässen Sorten genügt hierfür bereits die in der Luft enthaltene Feuchtigkeit. Oft ist es von Vorteil, dem Siloxan der Endzusammensetzung noch Härtungskatalysatoren, wie Alkyltitanate, Metallsalze von Carbonsäuren, Amine, Aminsäuren von Carbonsäuren und quaternäre Ammoniumverbindungen beizugeben.

Der Härtungsmechanismus ist vermutlich der folgende: Bei der Berührung mit Wasser werden die X-Gruppen hydrolysiert und hinterlassen an ihrem Platz OH-Gruppen. Die OH-Gruppen an zwei verschiedenen Silylgruppen treten in Wechselwirkung miteinander und spalten Wasser ab und liefern schliesslich eine stabile Siloxanbindung (=Si-O-Si=). Auch die OH-Gruppe kann mit einer X-Gruppe zu HX und einer Siloxanbindung reagieren. In jedem Fall werden die polymeren Ketten vernetzt, bis ein Elastomer oder ein Harz gebildet ist. Zur Durchführung der Härtung müs-

während Alkalikatalysatoren für die Zugabe von SH zu konjugierten Doppelbindungen am vorteilhaftesten sind. Die -SH-Gruppe des Polysulfids addiert sich über eine Doppelbindung an einen Kohlenstoffsubstituenten des Silans. Die Reaktion ist schwach exotherm und verläuft bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur, wenn eine Carbonylgruppe mit der Doppelbindung, beispielsweise



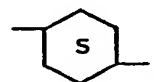
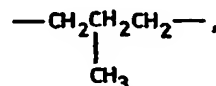
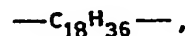
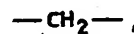
konjugiert wird. In anderen Fällen ist im allgemeinen eine Erwärmung der Reaktionsmischung erforderlich.

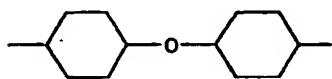
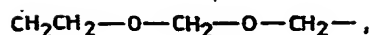
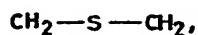
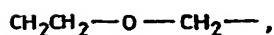
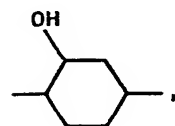
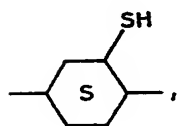
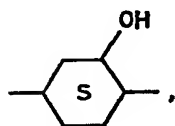
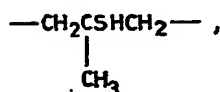
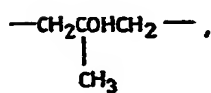
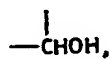
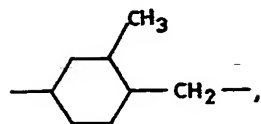
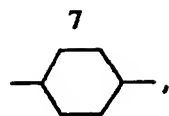
Im allgemeinen lässt sich die Reaktion durch die folgende Gleichung beschreiben:

sen auf jedes Polymermolekül durchschnittlich mindestens 2 Siliziumatome und 3 X-Gruppen entfallen.

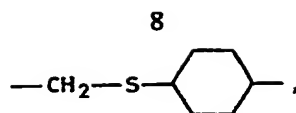
Verschiedene Zusatzstoffe, die in der Kautschukindustrie mit dem Sammelnamen «Pigmente» bezeichnet werden, können diesem Polymer zugesetzt werden. Diese Pigmente können Färbungszwecken dienen oder auch nicht; der Ausdruck umfasst auch strukturelle Füllstoffe und Streckmittel. Die verwendbaren Pigmente sind die gleichen, die auch sonst bei der Kautschukherstellung und der Herstellung anderer Elastomere zur Anwendung gelangen, und sind in der Technik gut bekannt, wie z. B. Russ, Kieselsäuren, Titandioxyd, Zinkoxyd, Lithopon und Ton.

Es folgen Beispiele der zur Beschreibung dieser Erfindung benutzten Veränderlichen: R kann irgend ein zweiwertiger Rest sein, der nicht aliphatisch ungesättigt ist und im wesentlichen Kohlenwasserstoff, Alkohol, Mercaptan, Äther oder Thioäther, wie



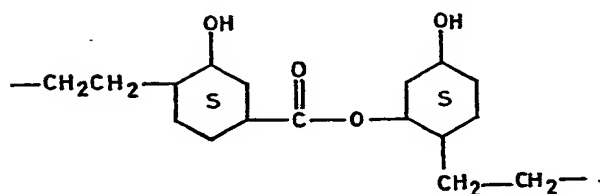
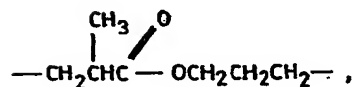
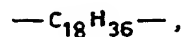
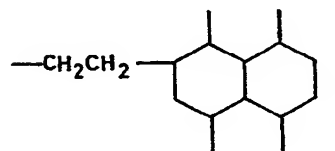
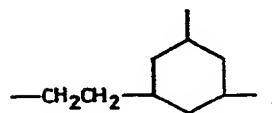
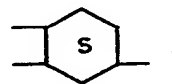
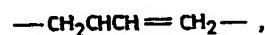
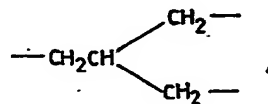
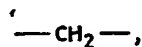


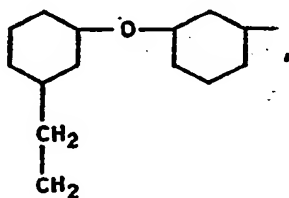
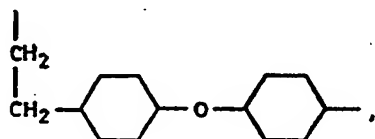
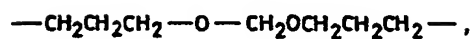
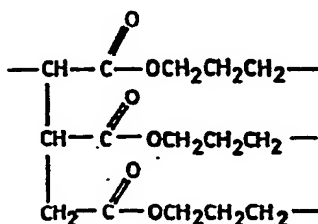
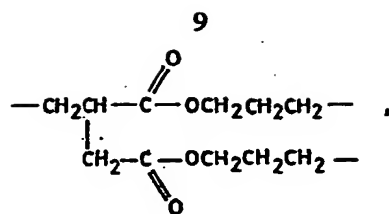
und



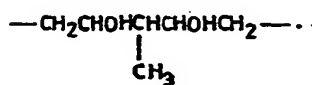
5 bedeutet.

R' kann irgend ein mehrwertiger Rest sein, der Kohlenwasserstoff, Ester, Äther oder Alkohol, die sämtlich nicht acetylenisch ungesättigt sind, bedeutet, wie

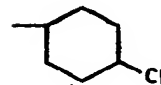
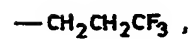
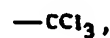
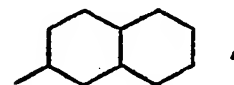
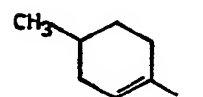
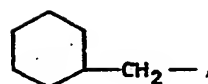
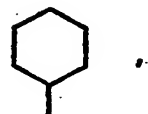
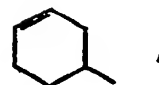
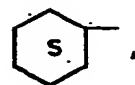
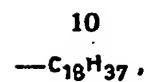
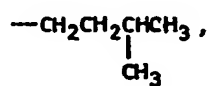
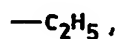
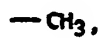




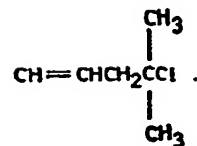
und



R'' kann irgend einen einwertigen Kohlenwasserstoff- oder Halogenwasserstoffrest bedeuten, wie

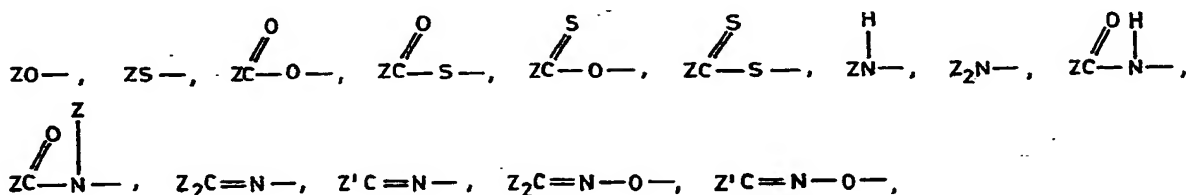


und



X kann irgend eine hydrolysierbare Gruppe, wie Halogenatome, anorganische Reste, wie Thiol, Cyanid, Thiocyanid, Isocyanid, Sulfat und Bisulfat sein. X kann Reste, die Stickstoff enthalten, darstellen, wie Amino, Hydroxylamin, sekundäres oder tertiäres Amino. Es kann ein Rest sein, der Phosphor über

Phosphatreste enthält. Ferner kann es ein organischer Rest sein, der an das Siliziumatom über ein verknüpfendes Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatome gebunden ist. Diese Rest können in den folgen Formen vorliegen:

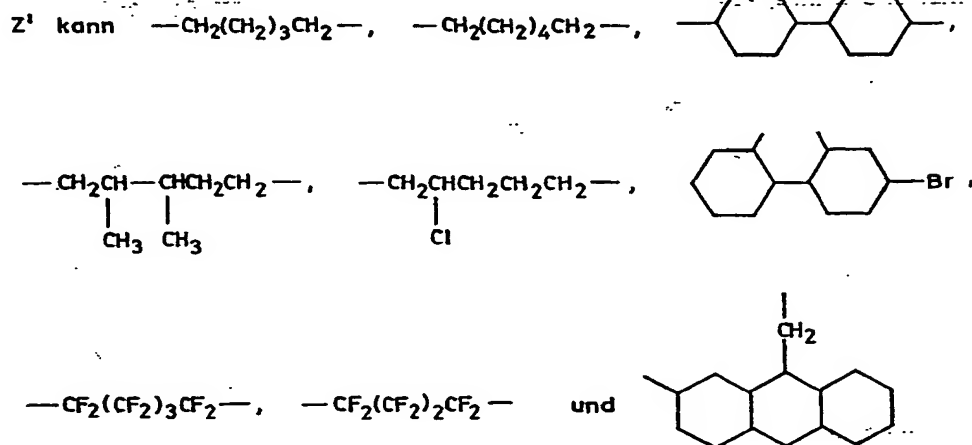


wobei Z einen einwertigen Kohlenwasserstoff-, Kohlenwasserstoffäther- oder Thioätherrest oder ein hydroxyliertes und/oder halogeniertes Derivat davon bedeutet und Z' ein zweiwertiger Rest der gleichen Beschreibung wie Z ist.

Beispielsweise kann Z Alkyl, wie

Methyl,
Äthyl,
Propyl,
Butyl und
Octadecyl;
Alkenyl wie
Vinyl,
Allyl
Methallyl;
Cycloalkyl, wie
Cyclopentyl,
Cyclohexyl
oder Cyclohexenyl;
Aryl wie
Phenyl,
Xenyl und
Naphthyl;
Alkaryl, wie

Tolyl und
Xylyl;
Aralkyl, wie
Benzyl und
2-Phenylpropyl;
Kohlenwasserstoffäther, wie
Äthoxyäthyl,
Butoxypropyl,
Phenoxybutyl und
Tolyoxyphenyl;
ein halogeniertes Derivat, wie
Trifluoräthyl,
Dibromcyclobenzyl,
Chlorphenyl,
Trichlortolyl,
Dichlorbenzyl,
Trifluoräthoxyäthyl, und
Chlorphenoxyphenyl;
und hydroxylierte Derivate, wie
Hydroxyäthyl,
Hydroxyphenyl,
Hydroxycyclobutyl,
Hydroxyäthoxyäthyl und
Hydroxyphenoxypropyl
sein.

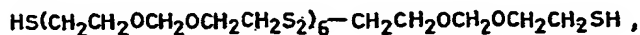


Die folgenden Beispiele dienen zur Veranschaulichung der Erfindung, sollen jedoch in keiner Weise die in den Ansprüchen umrissene Erfindung begrenzen.

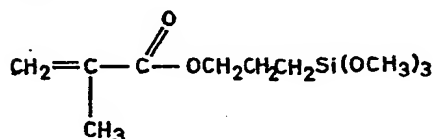
Beispiel 1

Die folgenden Komponenten wurden bei Raumtemperatur vermischt:

50 g



45 g



und 1 g einer 25 %igen Lösung von Natriummethoxyd in Methanol. Im Verlauf von 2 Stunden war der typische Polysulfidgeruch durch einen obstartigen Estergeruch ersetzt. Das Produkt war eine bernsteingelbe, viskose Flüssigkeit, die, wenn sie in einen luftdichten Behälter gehalten wurde, unbegrenzt lange stabil blieb. Als das Produkt der Luft ausgesetzt wurde, erstarrte es sehr langsam. Diese Reaktion kann durch Zugabe spezifischer Katalysatoren für die Hydrolyse und Kondensation von Methoxysilanen, wie Zinnoctat, beschleunigt werden.

Beispiel 2

Die folgenden Bestandteile wurden vermischt und auf 120° C erwärmt: 75 g Diallylitaconat, eine Spur Chloroplatinsäure, 0,1 g Phenyl-β-naphthylamin und 0,1 g Hydrochinon. Zu diesem wurden 120 g $\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$ gegeben. Die Mischung wurde 3 Stunden lang bei 110 bis 120° C am Rückfluss gekocht und schließlich unter 3 ml Quecksilberdruck auf 130° C abgezogen. Es wurden 100 g eines öligen Restes gewonnen, der als bis-Trimethoxysilylpropylitaconat bekannt ist:

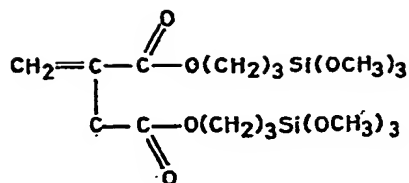


50 g Toluol und 0,1 g Benzoylperoxyd.

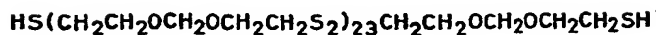
Nach 4 Stunden, 8 Stunden und 24 Stunden wurde zusätzliches Benzoylperoxyd zugegeben.

Das Produkt wurde unter einem Druck von 20 ml bis auf 200° C erhitzt, um nicht umgesetztes Vinyltrimethoxysilan zu entfernen. Der viskose flüssige Rest besaß einen angenehmen obstartigen Geruch.

Ein Anteil dieses Restes wurde mit 0,1 Gew.-% Isopropyltitanat vermischt und der Atmosphäre ausge-



Zu 50 g dieses Materials wurden 50 g

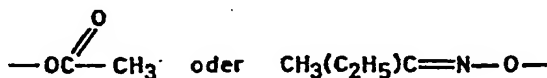


und 50 g Toluol als Lösungsmittel gegeben. Dieses wurde mit Natriummethoxyd in Methanol alkalisch gemacht und eine Stunde am Rückfluss erhitzt. Die Lösung wurde dann mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ neutralisiert und filtriert. Er ergab sich eine klare bernsteingelbe Flüssigkeit.

Dünne Filme dieses Materials wurden 24 Stunden lang der Luft ausgesetzt. Es ergab sich eine klebrige Flüssigkeit, was eine nur teilweise Härtung anzeigt. Bei Zugabe einer Spur von SnCl_4 zu dem Material, bevor es zu einem Film gegossen wurde, genügten jedoch schon 24 Stunden Luftzutritt, um es zu einem biegsamen Film zu härten.

Beispiel 3

Wenn man den Versuch des Beispiels 2 mit einem Material durchführt, in welchem die X-Gruppen anstelle von



sind, erhält man ein Produkt, das in feuchter Luft ohne Verwendung eines Katalysators zu einem kautschukartigen Stoff härtet.

Beispiel 4

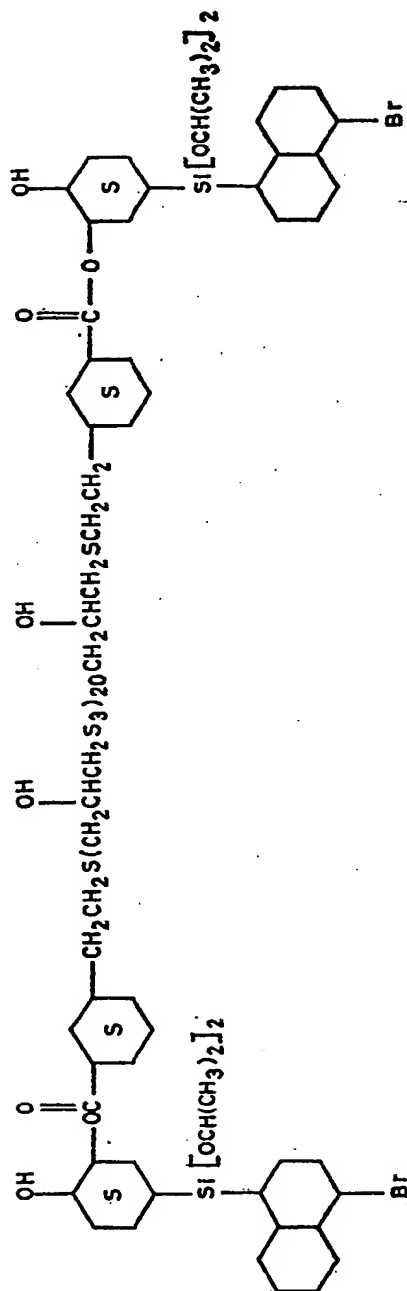
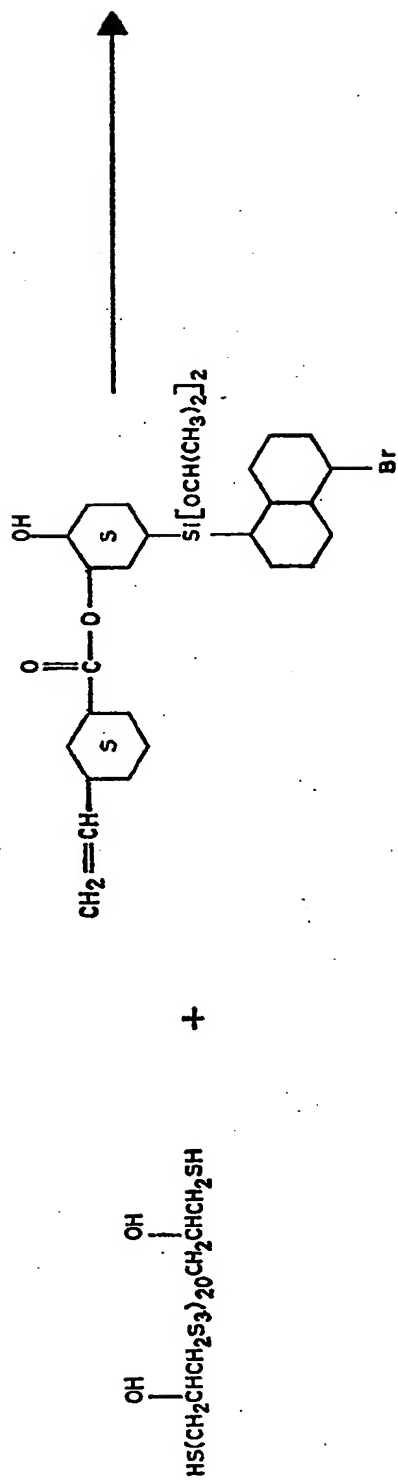
Eine Mischung der folgenden Komponenten wurde 30 Stunden lang am Rückfluss erhitzt:

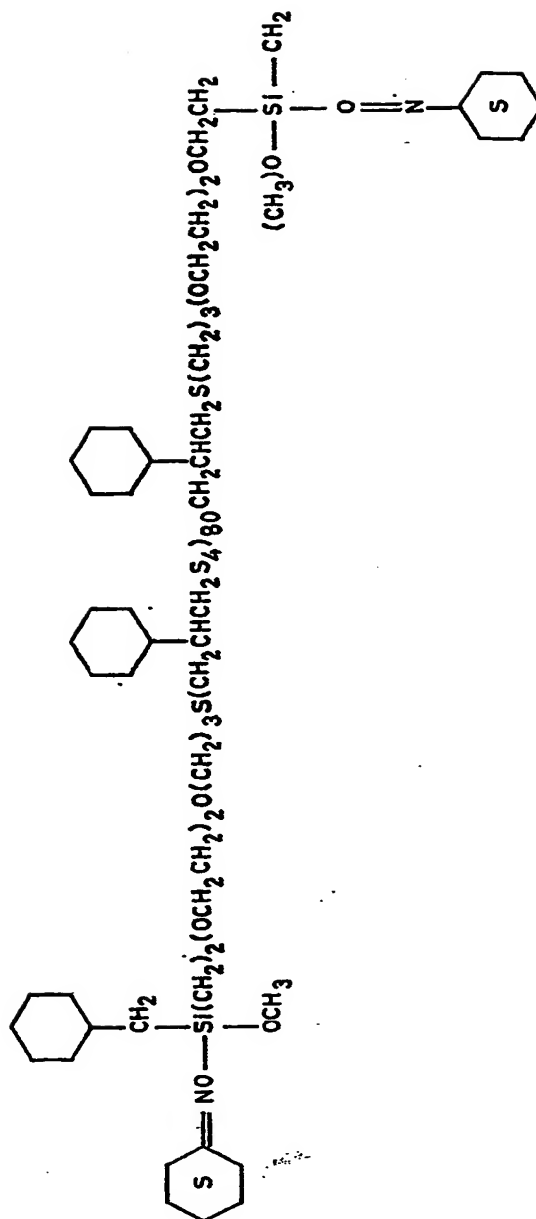
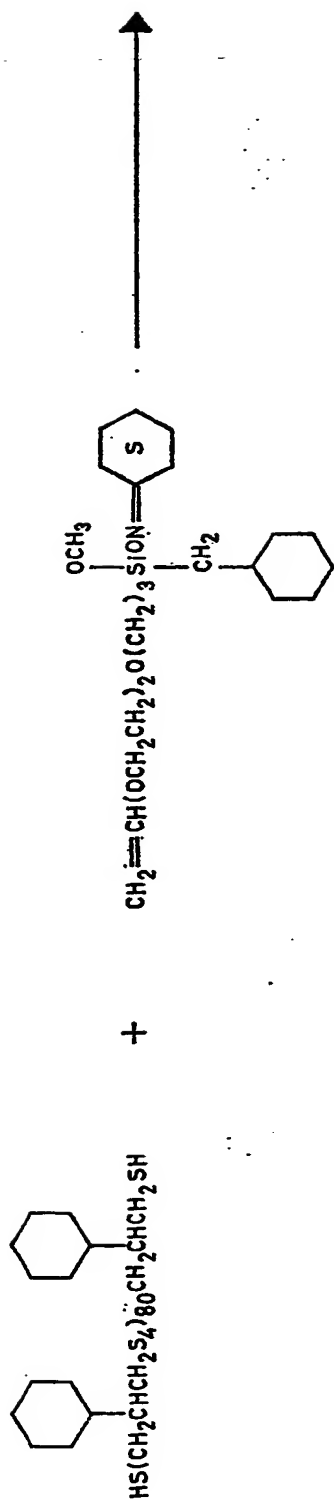
setzt. Im Verlauf von 12 Stunden bildete sich ein klarer, flexibler und nicht klebriger Kautschuk.

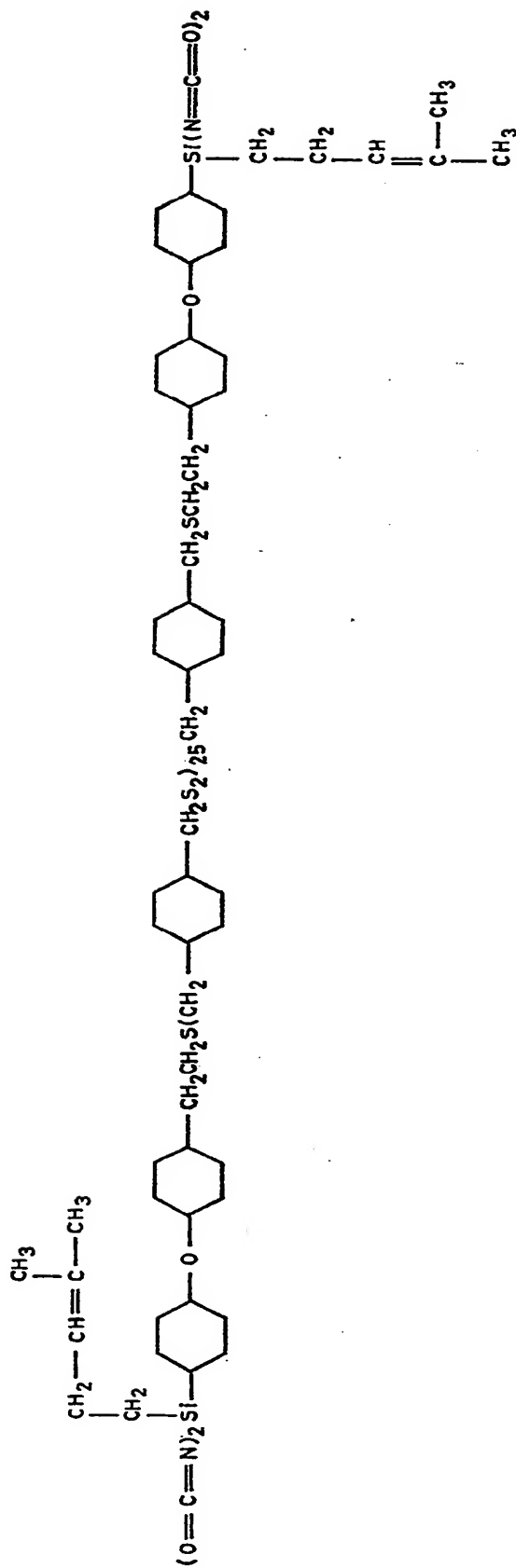
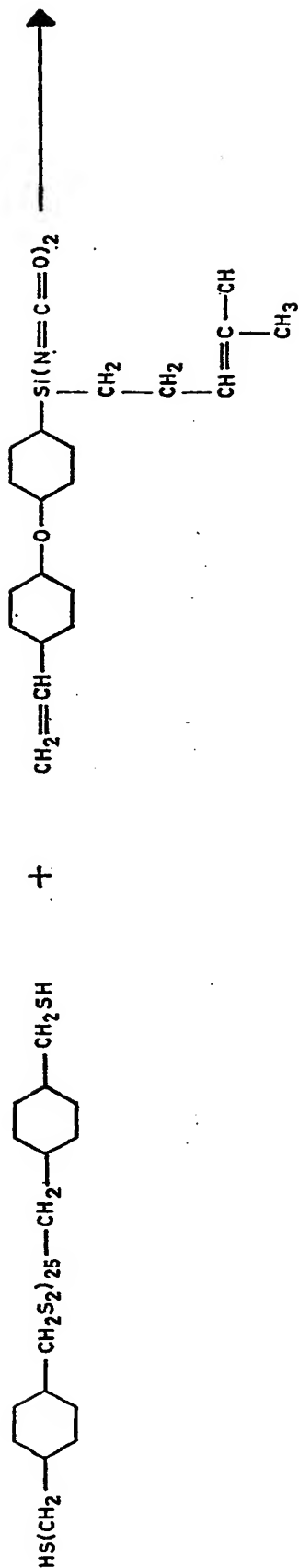
Eine andere Probe wurde mit 0,1 Gew.-% Isopropyltitanat vermischt und bei 100° C der Luft ausgesetzt. Sie erhärtete in einer Stunde zu einem klaren, nicht klebrigen Kautschuk.

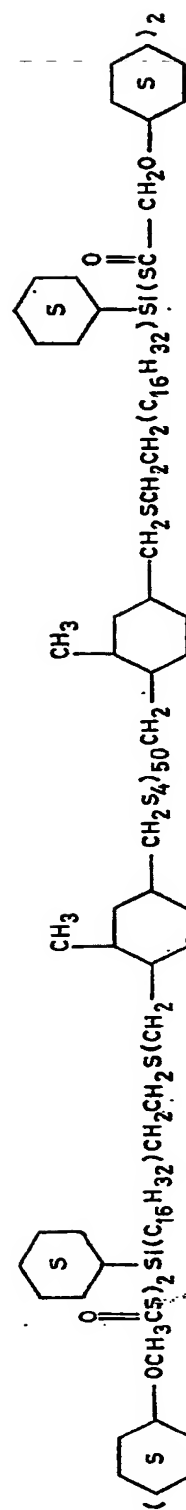
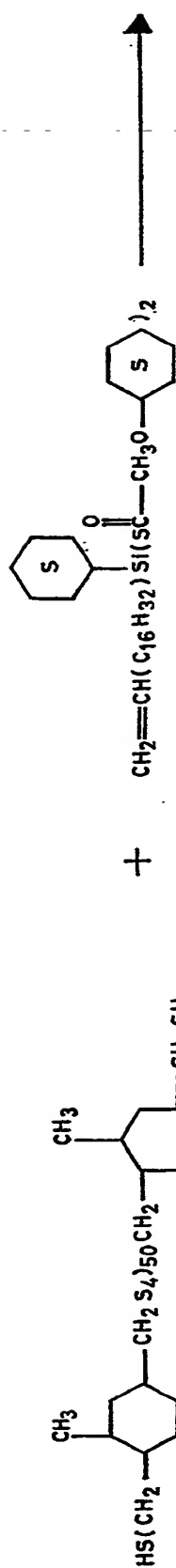
Beispiel 5

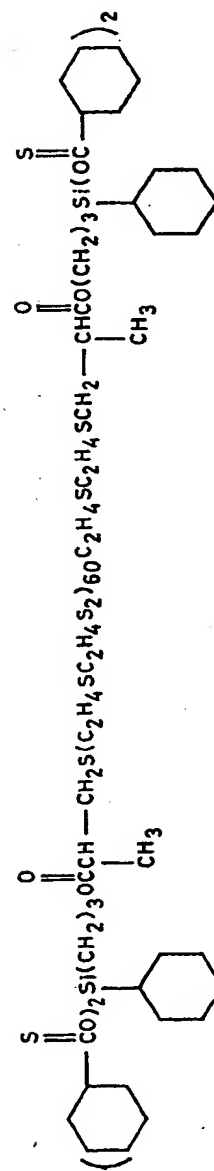
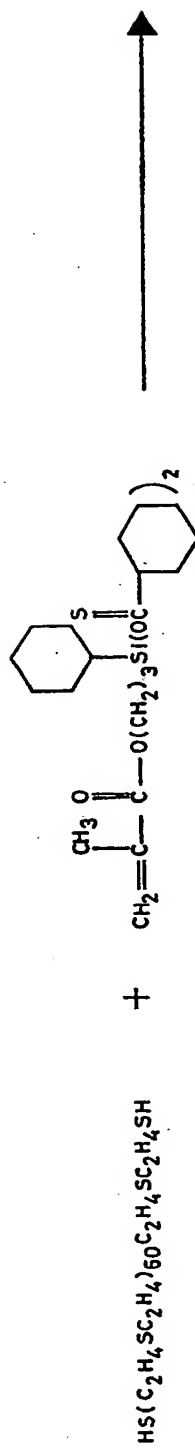
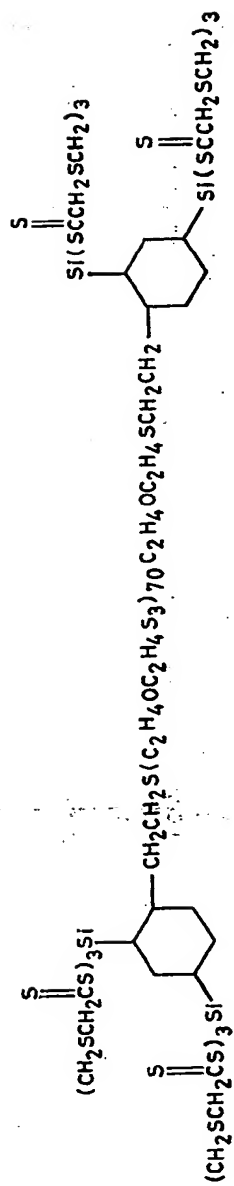
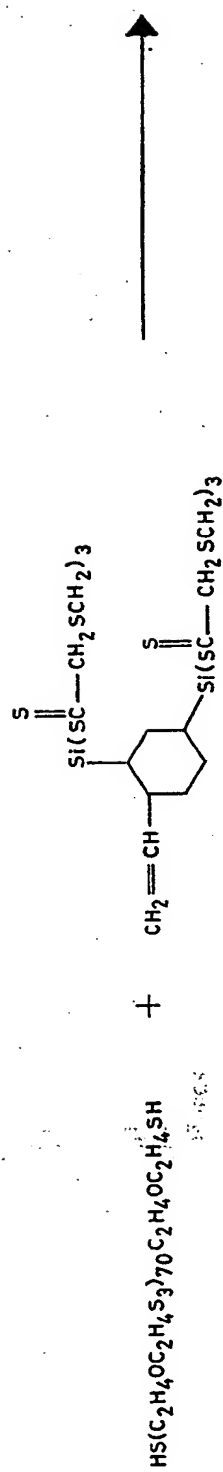
Wenn man die folgenden Bestandteile miteinander umsetzt, erhält man die angegebenen Zusammensetzungen, die in feuchter Luft oft ohne Katalysatoren härten:

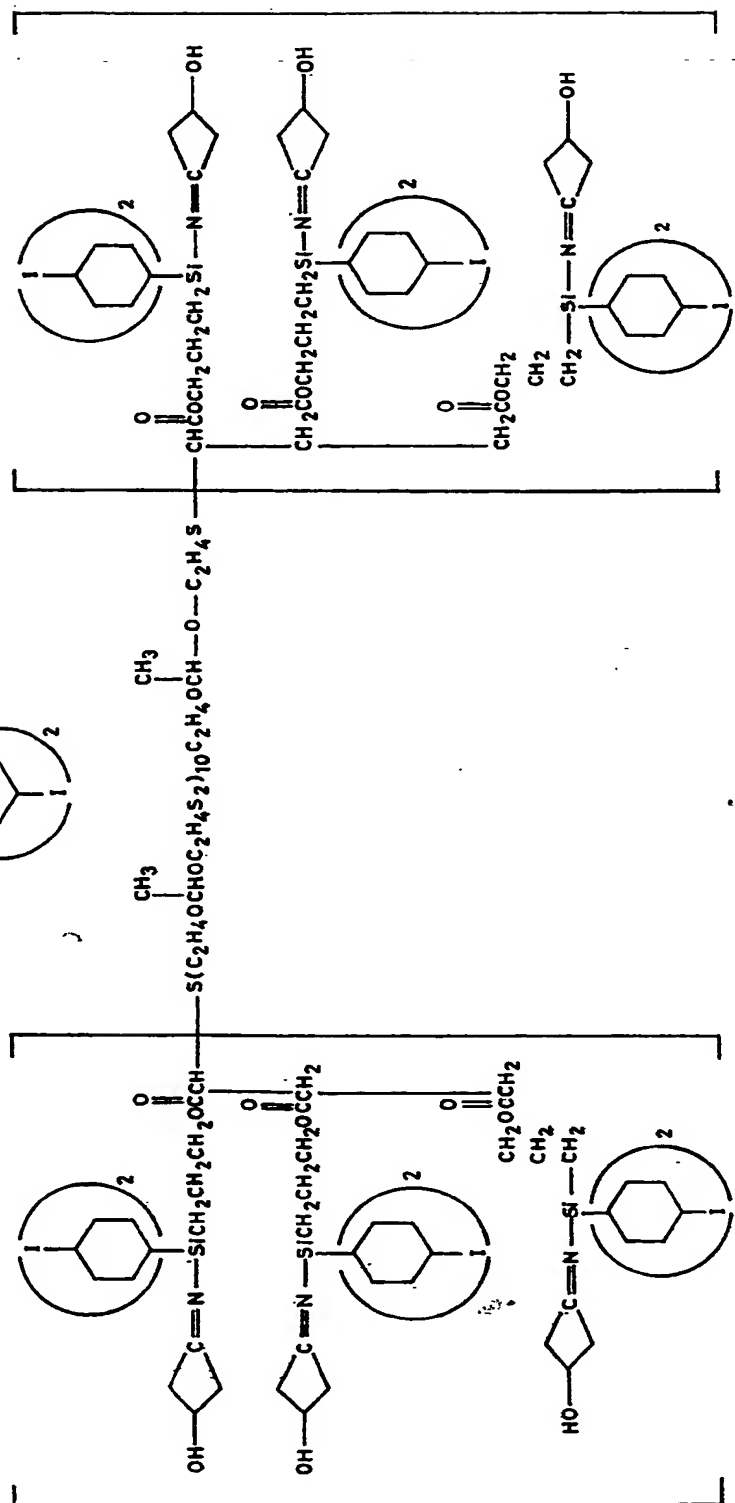
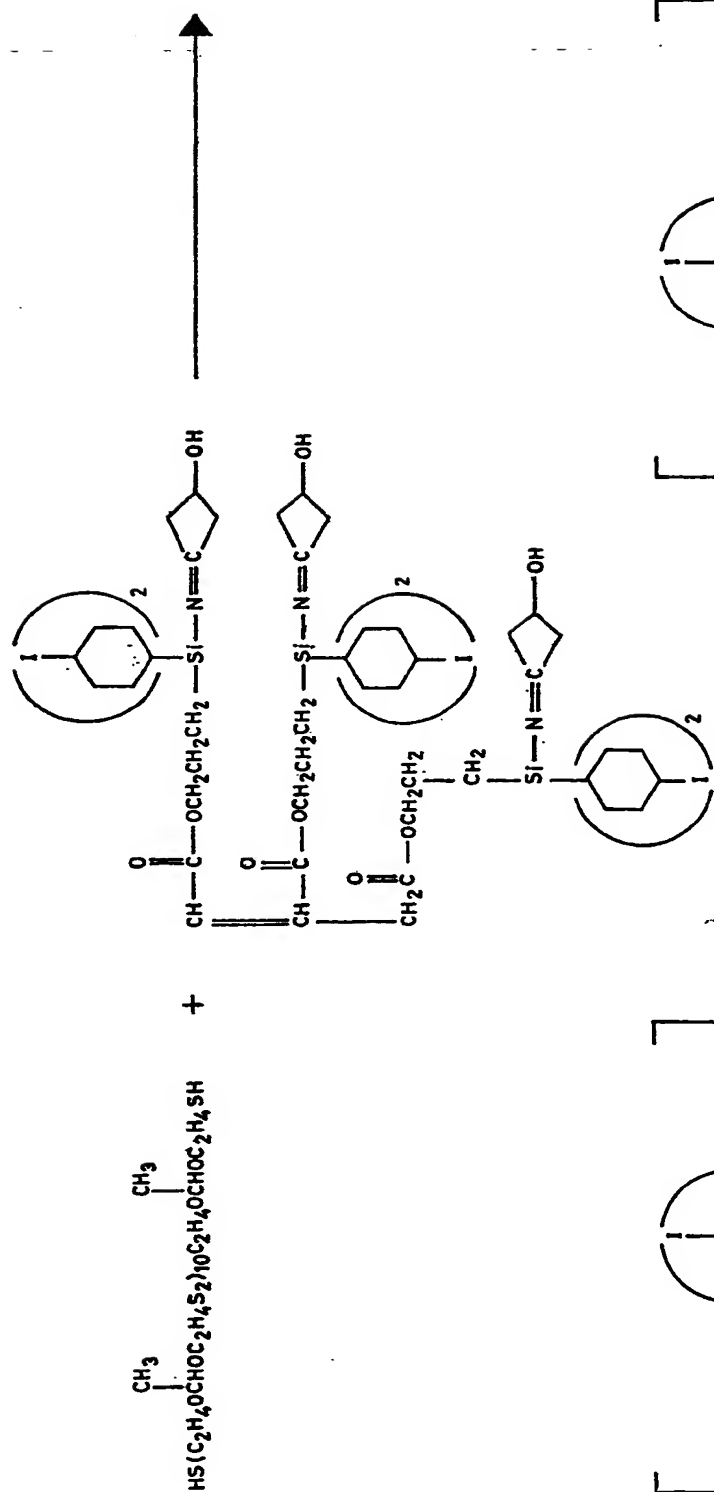






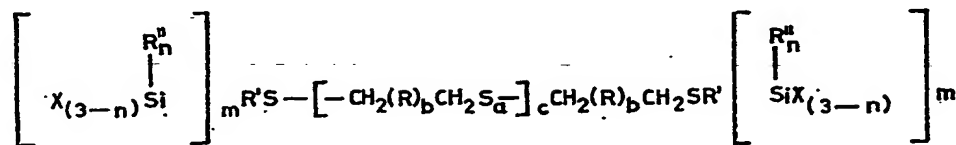




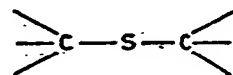
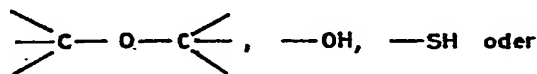


PATENTANSPRUCH I

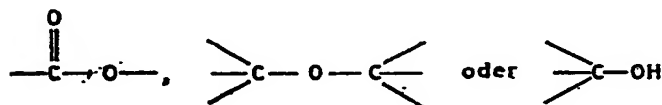
Verfahren zur Herstellung einer Polysulfid enthal-



enthält, worin a 2, 3 oder 4 bedeutet, b 0 oder 1 ist und R ein zweiwertiger, von aliphatisch ungesättigten Gruppen freier Rest ist, der entweder ein Kohlenwasserstoffrest oder ein Rest ist, in dem Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff und/oder Schwefel in Form von Gruppen der Formel



vorliegt, c mindestens 1 ist, R' einen mehrwertigen Kohlenwasserstoffrest oder einen mehrwertigen Rest, der Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in Form von Gruppen der Formel



enthält, wobei im Rest R' keine acetylenisch ungesättigte Bindung vorliegt, R'' ein einwertiger Kohlenwasserstoff- oder Halogenkohlenwasserstoffrest ist, n 0, 1 oder 2 bedeutet, X eine hydrolysierbare Gruppe ist und m eine ganze Zahl bedeutet, die um 1 kleiner ist, als die Wertigkeit von R', wobei in jedem Molekül ein Durchschnittswert von mindestens 2 Silicium-Atomen und 3X-Gruppen vorliegt, dadurch gekennzeichnet, dass ein Polysulfidpolymer, das die Formel II



tenden Zusammensetzung, die bei Einwirkung von Feuchtigkeit härtet und die ein Polymer der Formel I

aufweist, in der a, b, c und R die oben angegebene Bedeutung besitzt, unter wasserfreien Bedingungen in Anwesenheit eines Peroxyds oder eines alkalischen Katalysators mit einem Silan der Formel III



umsetzt, wobei R''' ein Substituent ist, der mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung aufweist, an die sich das Wasserstoffatom, das an das Schwefelatom des Polysulfidpolymeren gebunden ist anlagern kann, wobei sich dabei aus dem Rest R''' der oben angegebene Rest R' bildet, und X, R' und n die oben angegebene Bedeutung aufweisen.

UNTERANSPRÜCHE

1. Verfahren nach Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, dass R ein Rest der Formel



ist.

2. Verfahren nach Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, dass c im Bereich von 5-100 liegt.

3. Verfahren nach Patentanspruch oder Unteranspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die erhaltene Zusammensetzung mit einem Pigment vermischt wird.

PATENTANSPRUCH II

Verwendung der nach den Verfahren gemäss Patentanspruch I hergestellten härtbaren Zusammensetzung zur Herstellung einer Abdichtung.

Dow Corning Corporation
Vertreter: E. Blum & Co., Zürich

Anmerkung des Eidg. Amtes für geistiges Eigentum:

Sollten Teile der Beschreibung mit der im Patentanspruch gegebenen Definition der Erfindung nicht in Einklang stehen, so sei daran erinnert, dass gemäss Art. 51 des Patentgesetzes der Patentanspruch für den sachlichen Geltungsbereich des Patentes massgebend ist.